

Xf-3444(PC)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-264993

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月23日

C 30 B 23/08

Z-8518-4G

29/40

8518-4G

H 01 L 21/203

M-7630-5F 審査請求 未請求 請求項の数 13 (全9頁)

⑭ 発明の名称 原子層のエピタキシー成長方法及びこの方法を実施する装置

⑮ 特 願 昭63-318717

⑯ 出 願 昭63(1988)12月19日

優先権主張 ⑰1987年12月23日 ⑱西ドイツ(DE) ⑲P 3743938.3

⑳ 発 明 者 クリストフ ショルツ 西ドイツ国 8162 シュリールゼー ガルテンシュトラ  
ーセ 20

㉑ 出 願 人 ツエーエス ハルブラ 西ドイツ国 8000 ミュンヘン 2 ゴルリールシュトラ  
イテル ウント ソラ ーセ 70  
ールテヒノロギー ゲ  
ーエムペーハー

㉒ 代 理 人 弁理士 竹沢 荘一

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

原子層のエピタキシー成長方法及びこの方法を実施する装置

##### 2. 特許請求の範囲

(1) 水素を含有しているキャリアガスと交互に、半導体を構成する単数または複数の元素の気相化合物を、加熱された基板を収容している室内に供給することにより、基板表面上で半導体の薄膜を原子層エピタキシー成長させる方法において、少なくとも一つの気相化合物のキャリアガスの一部を稀ガスとすることを特徴とする原子層のエピタキシー成長方法。

(2) 稀ガスが、キャリアガスの50容積%を上回ることを特徴とする請求項(1)記載の原子層のエピタキシー成長方法。

(3) 化合物を交互に供給する間に、その部屋室を空にするか、あるいは稀ガスで洗浄することを特徴とする請求項(1)または(2)記載の原子層のエピタキシー成長方法。

(4) 稀ガスとして、ヘリウムを用いることを特徴とする請求項(1)乃至(3)のいずれかに記載の原子層のエピタキシー成長方法。

(5) 最大の蒸気圧を有する化合物を、他の化合物の供給中にも、或る一定量だけ供給し、それにより、元素における蒸気圧、つまり加熱された半導体層上におけるこの元素の蒸気圧に等しい蒸気圧を生じさせることを特徴とする請求項(1)乃至(4)のいずれかに記載の原子層のエピタキシー成長方法。

(6)  $Ga_{1-x}Al_xAs$ -半導体層( $x$ は0~1)、または  $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y$ -半導体層( $x$ 及び $y$ は、いずれも0~1)を生じさせるため、一方の気相化合物をアルシン又はホスフィンとし、他方の気相化合物を有機金属のガリウム化合物、アルミニウム化合物、又はインジウム化合物とすることを特徴とする請求項(1)乃至(5)のいずれかに記載の原子層のエピタキシー成長方法。

(7) 有機金属のガリウム化合物、アルミニウム化合物、又はインジウム化合物を供給する際に、アルシン又はホスフィンの最高質量流量の1~15%に相

当する質量流量のアルシン又はホスフィンを添加することを特徴とする請求項(5)または(6)記載の原子層のエピタキシー成長方法。

- (8) 有機金属のガリウム化合物、アルミニウム化合物、またはインジウム化合物として、塩化ジエチルを用いることを特徴とする請求項(6)または(7)記載の原子層のエピタキシー成長方法。
- (9) 基板表面上で半導体の薄層を、原子層エピタキシー成長させる方法を実施するための装置であって、基板を保持部上の半径方向平面に配置した状態で収容する円筒形の室と、ガスの入口と、円筒形の室の基底部からガス入口に向かって先細に収束しているホッパ状のフードとを備えている形式のものにおいて、ホッパ状のフード(2)の軸線(6)が、室(1)の円筒ケーシング軸線(5)から、この円筒ケーシングの軸線(5)に対し、半径方向にずらして配置されたガス入口(4)に向かって、傾斜角( $\alpha$ )を成すように延びており、基板(7)の配置される半径方向平面が、フード(2)の基底部(3)の範囲に位置していることを特徴とする、基

板表面上で半導体の薄層を原子層エピタキシー成長させる方法を実施するための装置。

- (10) フード(2)のホッパ軸線(6)が、室(1)の円筒ケーシング軸線(5)に対して成す角度( $\alpha$ )が、 $20^\circ \sim 70^\circ$ の値であることを特徴とする請求項(9)記載の装置。
- (11) 基板ホルダー(8)が、室(1)の円筒ケーシング軸線(5)を中心にして回転するように構成されていることを特徴とする請求項(9)または(10)記載の装置。
- (12) 基板ホルダー(8)が、この基板ホルダー(8)と室(1)との間に形成されたギャップを通して流れるガスにより、回転運動を与えられるタービン羽根車として構成されていることを特徴とする請求項(11)記載の装置。
- (13) フード(2)の内壁、室の円筒ケーシング(1)又は基板ホルダー(8)に、窒化珪素コーティングが施されていることを特徴とする請求項(9)乃至(12)のいずれかに記載の装置。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、基板表面上で、半導体の薄層を原子層エピタキシー成長させる方法であって、水素を含有しているキャリアガスと交互に、半導体を構成する単数または複数の元素の気相化合物を、加熱された基板を収容している室内に供給する形式の方法、並びにこの方法を実施するための装置に関する。

#### 〔従来の技術〕

いわゆる原子層エピタキシー法は、エピタキシャル型の半導体、つまり結晶学的に配向された(所定の方位関係を有する)単結晶の半導体を、例えばAなる元素とBなる元素とから製造するために応用される。

この場合、加熱された基板には、まず初めに、元素Aの化合物が、基板表面が単分子層またはA-単層で覆われるまで供給され、次に、元素Bが、A-単層と反応して、AB-単層を形成するために供給される。

このサイクルは、所望の層厚さが得られるまで

反復される。この場合の元素Aとしては、周期表におけるII族の1元素、また元素Bとしては、周期表におけるVI族の1元素を用いることが可能である(II/VI族結合半導体)。或いは、アルミニウム、ガリウム又はインジウムのようなIII族の1元素と、例えば窒素、燐、砒素又はアンチモンのようなV族の1元素とを用いることもできる(III/V族結合半導体)。

なお、IV/VI族結合半導体を製造しようとする場合には、IV族の元素として、珪素、ゲルマニウム又は炭素を用いることができる(例えば、Si-Si半導体、Si-Ge半導体、Si-C半導体もしくはGe-Ge半導体)。A及びBの化合物の供給は、キャリアガスによって行われる。

有機金属のガリウム化合物としての、例えばトリエチルガリウム(TEG)、及びアルシン( $AsH_3$ )から、砒化ガリウムを原子層エピタキシー成長させる場合には、形成される層が高いp-伝導性と、低い電子移動性を示すことが明らかにされている。その原因は、ガリウム化合物の吸着中に、砒素が

表面から蒸発して空格子点が生ずるためである。

半導体の表面から酸素が蒸発することを抑制するために、トリエチルガリウムの供給中に、そのキャリアガスに少量のアルシンを添加することが、既に提案されている(日本応用物理学会誌(Japanese Journal of Applied Physics), Vol.24, No.12, 1985年12月, L926~L964頁;インスティテュート・オブ・フィジカル・コンファレンス(Inst.Phys.Conf.), Ser.No.83, ch.1, ガリウムひ素及び関連化合物の国際シンポジウム(Intern.Symp.GaAs and Related Compounds), 1986, 1~8頁;日本応用物理学会誌, Vol.25, No.6, 1986, L513~L515頁)。この場合のキャリアガスとしては、水素が用いられている。

このようにすると、確かにp-伝導性が若干低下し、電子移動性も僅かに高められるが、通常のプロセスエピタキシー成長に際して、つまり、例えば純粋なアルシンとトリエチルガリウムとを交互に室内に供給する場合に避けることのできない問題性が、更に大きくなる。即ち、一方の気相化合物、

化合物を交互に供給する間に、例えばアルゴンのような不活性のバースガス(洗浄ガス)が供給される。これによって、どのような形にせよ、化合物同士が互いに接触することが妨げられ、ひいては、アダクト形成および芽晶形成が阻止される。

この公知の方法により製造された半導体層では、きわめて高いp-伝導性と、低い電子移動性とが際立っている。

公知技術によれば、原子層エピタキシー成長により、半導体薄層を製造するための装置として、2つのタイプ、即ち鉛直型と水平型との反応器が用いられている。

鉛直型反応器においては、表面に半導体層を成長させる基板が、円筒形反応室の半径方向平面に、つまり、反応器の円筒軸線に対して、又はガスの流動方向に対して垂直に配置されている。

他方の水平型反応器の場合には、基板が、反応器の縦方向、つまりガスの流動方向に沿って延在されている。

しかし、これら2つのタイプの反応器は、極め

例えばアルシンが他方の気相化合物、例えばトリエチルガリウムの供給に際して、室内に残留していることにより、両化合物の気相での反応が生じ、ひいては、アダクト(付加生成物)及び芽晶の形成、室内壁における析出などの現象を惹起するので、半導体薄層の諸特性が著しく劣悪化される。

上記の公知文献で提案されているように、トリエチルガリウムの供給に際してアルシンを添加すると、この気相反応が更に著しく促進されることは確かである。

しかも、極めて有毒なガスであるアルシンは、厳しい法的規制を受けている。

上述した公知の方法では、アルシンの供給が絶えず連続的に行われるので、半導体を形成するために必要とされるよりも、はるかに多いアルシンが消費され、従って、アルシンの排出処理が大きな問題となっている。

ヨーロッパ特許第0015390号明細書によれば、原子層エピタキシー法における結晶核(芽晶)の形成を抑制するため、半導体を構成する各元素の化

て高い設定条件を満たすことができず、殊に、被覆加工部における層厚さと組成とに関する所望の均等性を、この種の反応器で達成することはできない。

つまり、水平型の反応器においては、ガスがまずガス入口に面した側の基板範囲に当たるので、半導体薄層の厚さが、その箇所で最大になり、ガスの流動方向で見て、先方に行くに従って、層の厚さは漸減し、それに応じて、組成も変化する。その原因は、ガスの入口に面した基板範囲で生ずるガスの乱流にある。

また、鉛直型の反応器においては、円筒形の室の円筒軸線内に配置されたホップの先端部に、ガス入口が配置されており、ガスは、このホップを介して室内に供給される。従って、ガスの主流動方向は、室の円筒軸線に沿っており、ガスが基板に当接した後では、流動方向が、半径方向に変えられる。

そのため、被覆層の厚さは、基板中央部から縁部に向かって減少することになり、その組成も、

やはり、基板中央部から縁部に向かって次第に変化する。

被覆層におけるこのような不均等性は、長い鋭角のホッパを用いさえすれば、幾分かは緩和されるものの、そのために室内のガス容量が増大するので、特にガス交換を行う場合の作業が困難になる。

更に、半導体を構成する大抵の元素は、有毒な気相化合物、例えばアルシンを排出処理する問題も困難になり、アダクツ形成および芽晶形成も促進される。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の課題は、冒頭に述べた要領による方法に改良を加えて、排出される有毒ガス、例えばアルシンの量が、明らかに判るほど減少されるようにし、しかも、形成される半導体層の室を向上させること、つまり、半導体表面から砒素のような元素が蒸発することをできるだけ抑制し、化合物の気相反応、より具体的に言うと、例えばトリエチルガリウムとアルシンとの気相反応によるアダ

本発明による方法の好適な実施例は、請求項(2)乃至(8)に示されており、この方法を実施する装置の好適な実施例は、請求項(10)乃至(13)に示されている。

本発明によれば、キャリアガスとして、水素と稀ガスとの混合気体が用いられる。

本発明による方法では、アダクツ形成及び芽晶形成を阻止するべく、有利には、各化合物を交互に供給する間に、室が空にされる(掃気)か、又はパージガスで洗浄される。この場合、パージガスとして、やはり稀ガスを用いると効果的である。

公知技術におけるように、水素をキャリアガス又はパージガスとして用いた場合には、半導体の表面から元素が溶け出すこと、つまり或る程度の表面エッチングが生ずることが明らかである。即ち、これらの元素における少なくとも一部からの水素化物生成は、著しい発熱性のプロセスであることが確認された。

従って、GaAsとH<sub>2</sub>との800°Kでの反応によるアルシン生成のエンタルピーが、約マイナス85

クツ形成および芽晶形成を阻止することにある。

また、この方法を実施するための効果的な装置を提供することも、本発明の目的である。

〔課題を解決するための手段〕

上記の課題を解決するために、本発明の方法によれば、少なくとも、1つの気相化合物のキャリアガスの少なくとも一部を、稀ガスとすることである。

本発明の方法を実施するための装置は、基板を保持部上の半径方向平面に配置した状態で収容する円筒形の室と、ガスのための入口と、円筒形の室の基底部からガス入口に向かって先細に収束しているホッパ状のフードとを備え、その特徴とするところは、ホッパ状のフードの軸線が、室の円筒ケーシング軸線から、この円筒ケーシング軸線に対し半径方向にずらされて配置されたガス入口に向かって傾斜角を成すように延びており、基板の配置される半径方向平面が、フードの基底部範囲に位置を占めていることにある。

〔発明の作用と効果〕

KJ/molになるという計算が成立する。

本発明による方法では、すべての水素を、稀ガスに代える必要はない。むしろ本発明による利点は、キャリアガス又はパージガスの極く一部だけを、稀ガスから構成するのみで、認めるに足るだけの効果が得られるところにある。

しかし、一般的には、キャリアガス又は、パージガス中で、稀ガスの占める割合が、50容量%を上回る値とされる。この値が、80容量%を超えるのが、特に好ましい。

つまり、キャリアガス及びパージガス中の水素含有率は、50容量%未満、好ましくは、20容量%未満とされる。

しかし、キャリアガス又はパージガス中に或る程度の、例えば少なくとも5容量%程度の水素を含有させておくことは、むしろ望ましい。何故ならば、このようにすると、酸化により惹起される真鍮物生成を阻止する還元性の雰囲気保証されることになるからである。

なお、気相の元素化合物として、メチル化合物

(例えば、塩化ジメチル、又はガリウム、アルミニウムもしくはインジウムのトリメチル化合物)が用いられる場合にも、或る程度の水素が含まれていれば、これが、この種の有機金属メチル化合物における分解温度を下げることになり、望ましい結果が得られる。

比較的高い蒸気圧を有するA及びBの化合物を、エピタキシー成長の全サイクルに亘って、つまり、パージガスによるパージ中にも、また比較的低い蒸気圧を有する他方の化合物の供給中にも、或る程度の割合で添加すると有利である。

パージガスもしくは他方の化合物を供給する際に、これらに含まれるより高い蒸気圧を有する化合物の量は、それによって、元素の蒸気圧、つまり加熱された半導体層上におけるこの元素の蒸気圧にできるだけ等しくした蒸気圧が、生じるように設定されている。

本発明によれば、パージガスを供給する代わりに、単数または複数の元素からなる各化合物を供給する間に、室を空にする(掃気する)ことも可能

るガリウム-アルミニウム-砒化物-半導体、つまり砒化ガリウム半導体層、もしくは砒化アルミニウム半導体層を形成することができる。この場合、複数の砒化ガリウム単層からなる層と、複数の砒化アルミニウム単層から成る層とが交互に成長し、言わば、ヘテロ構造が形成されるので、各層の界面には、二次元の電子ガスが生ずる。

更に本発明による方法の有利な一実施例においては、四成分系としてのインジウム-ガリウム-砒化物-燐化物-半導体を製造することが可能であり、この場合、四成分系は、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ (但し、 $x$ は0~1、 $y$ は0~1)なる式であらわされる。

従って、例えば $x=1$ 、 $y=1$ とした場合には、燐化インジウム層が形成され、 $x=0.5$ 、 $y=0$ とした場合には $\text{InGaAs}$ -層が形成される。交互に異なる $x$ 又は $y$ を有する層を成層状に成長させることによって、ヘテロ構造を形成するならば、各層の界面で、やはり二次元の電子ガスを得ることが可能である。この種の四成分系では、異なる化合物のヘテロエピタキシーにおける各格子定数を、互いに最適な

である。また、その掃気プロセス中にも、より高い蒸気圧を有する(パージガスを含まない)少量の化合物を供給することができる。

本発明の方法により砒化ガリウム( $\text{GaAs}$ )半導体を製造する場合、芽晶形成が観察されることはない。つまり、この点に関してだけでも、本発明は、前述の公知技術を完全に凌駕している。しかも、本発明では、 $p$ -伝導性が著しく抑制され、驚異的に高い電子伝導性が得られる。

本発明の方法により、アルシンと有機金属のガリウム化合物とから、砒化ガリウム半導体を製造しようとするには、砒化ガリウム層上における約600℃の基板温度のもとで、 $\text{As}_2$ -分子の蒸気圧を約 $10^{-5}$ Paとする。従って、パージガスの供給および気相有機金属ガリウム化合物の供給に際しては、供給される混合気体における $\text{As}_2$ -圧が、600℃の温度で少なくとも約 $10^{-5}$ Paとなるような量のアルシンが添加される。

本発明による方法の有利な一実施例においては、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ (但し、 $x$ は0~1)なる式であらわされ

ものとして整合することができる。

300℃から1000℃までの基板温度で、 $\text{GaAlAs}$ -半導体、または $\text{InGaAsP}$ -半導体を製造する場合には、有機金属のガリウム化合物、アルミニウム化合物、またはインジウム化合物を供給する際のパージガス中に含まれるアルシンまたはホスフィンの量、もしくは質量流量が、一般に、最高のアルシンまたはホスフィン質量流量の、つまり、それぞれ $\text{As}$ -単層または $\text{P}$ -単層を形成する段階でのアルシンまたはホスフィン質量流量の高々8%程度、有利には4%未満とされる。

パージガスの供給時、または有機金属化合物の供給時におけるアルシン、またはホスフィンの質量流量は、基板温度での半導体上の砒素蒸気圧もしくは燐素蒸気圧に応じて、コンピュータ制御するのが好ましい。

つまり本発明によれば、他方の元素の有機金属化合物を供給する際に、場合によっては、パージガスを供給する際に、ある程度の量のアルシンまたはホスフィンをキャリアガスまたはパージガス

に添加すると有利な結果が得られる。添加されるアルシンまたはホスフィンの量は、いずれの場合にも、公知の方法におけるよりも明らかに僅かな値に抑えられている。

それと同時に、本発明による方法で注目に値するのは、キャリアガスまたはパージガス中に含まれる水素の割合が低く抑えられているために、アルシンまたはホスフィン形成の起因となる半導体表面からの砒素または磷の溶け出しが十分に阻止されていることである。つまり、本発明による方法では、アルシンまたはホスフィンを排出処理する問題が明らかに緩和されている。

ガリウム、アルミニウム及びインジウムの有機金属化合物として、塩化ジメチルを、また特に塩化ジエチルを用いると効果的であることが実証されている。

塩化ジエチルが、塩化ジメチルに比べて有利である点は、比較的低い温度で分解してエテン(エチレン)を放出すること、即ち、反応に際して、水素を必要としないことにある。つまり、塩化ジ

エチルを用いた場合には、キャリアガスをほぼ完全に稀ガスから構成することが可能となり、ひいては、半導体表面からの水素( $H_2$ )による砒素または磷の腐刻(溶け出し)が、十分に抑制される。

しかし、塩化ジエチルの分解温度が低過ぎる場合、もしくは塩化ジエチルにおける蒸気圧が高過ぎる場合には、塩化ジメチルを効果的に用いることができる。この場合には、メチル残基の分離を容易にするため、キャリアガスには一般に、充分な水素を含ませる。

ガリウム塩化ジエチル( $DEGaCl$ )は、本発明による方法において、特に有効な有機金属ガリウム化合物であるといえる。つまり、この物質( $DEGaCl$ )は、 $H_2$ が存在しない場合、即ち、純粋なヘリウム雰囲気中にある場合でも、比較的低い350℃程度から600℃以上にまで及ぶかなり広い温度範囲において、確実に単層の形成を行う。

従って、温度の制御および配分が非臨界的に行われるのみならず、むしろ、単層を形成するのに充分な基板温度が比較的低いことにより、 $GaAs$

/P-層上における砒素または磷の圧力は、特に低く抑えられるので、砒素または磷が半導体表面から蒸発することはない。

従って、パージガスの供給時および $DEGaCl$ の供給時における砒素水素:アルシン( $AsH_3$ )、又は磷化水素:ホスフィン( $PH_3$ )の含有率を、場合によってはゼロにするか、あるいは、かなり低い値に抑えることができるので、非晶形成、アダクツ形成などの現象は阻止される。

このことを別にしても、低い基板温度は、ヘテロ界面における内部拡散を回避するために効果的に作用する。

本発明の方法によれば、半導体層内にドーピング材料を組み込むことができる。この際、ドーピング材料は、意図的に、その伝導タイプ(p型またはn型)に応じて規定される格子原子をドーピング材料により、組換えようとする箇所で、親格子内に組込むことが可能である。

従って、例えばベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)のようなp-型のドーピング材料を、

第3の主族における元素のキャリアガス、つまり例えば有機金属化合物に添加すること、並びに硫黄(S)、セレン(Se)のようなn-型のドーピング材料、または珪素(Si)、錫(Sn)のような両性材料をも、アルシンまたはホスフィンのキャリアガスに添加することができる。

#### 【実施例】

以下、添付図面を参照して、本発明の好適実施例を詳細に説明する。

第1図は、セレン(Se)をドーピングした砒化ガリウム( $GaAs$ )を成長させるための質量流量変化を示すダイアグラムである。

第1図において、特性曲線Aは、有機金属ガリウム化合物( $OGa$ )、例えば、 $DEGaCl$ とキャリアガスとしてのヘリウム( $He$ )との混合気体における質量流量ダイアグラムを示し、特性曲線Bは、アルシン( $AsH_3$ )とキャリアガスとしての水素( $H_2$ )との混合気体における質量流量ダイアグラムを示し、特性曲線Cは、ドーピング材料( $Do$ )、例えば、 $H_2Se$ と、キャリアガスとしての水素( $H_2$ )との混合気体

における質量流量ダイアグラムを示し、特性曲線Dは、パージガス( $H_2$ )の質量流量ダイアグラムを示す。

第1図のダイアグラムから明らかなように、全体として、例えば4秒間に亘る1つの単層サイクルは、次のような4つの過程から合成されている。

(1) 有機金属ガリウム化合物(OGa)の吸着過程:

1秒間

(2) ヘリウムによる溢出(パージ)過程: 1秒間

(3)  $AsH_3$  (及び $H_2Se$ )との反応過程: 1秒間

(4) ヘリウムによる溢出(パージ)過程: 1秒間

この場合、特性曲線Bから明らかなように、単に第3過程でのみ、 $AsH_3$ 及び $H_2$ の供給が行われるのではなく、第1、第2及び第4の過程中でも、少量の水素化砒素( $AsH_3$ )と水素( $H_2$ )とが供給される。

パージガスとしてはヘリウムが用いられるが、このヘリウムは、同時に、有機金属ガリウム化合物のキャリアガスとしても利用される。

有機金属ガリウム化合物は、その蒸気圧を介し

て分配される。そのためには、ヘリウムが、液相の有機金属ガリウム化合物を収容している恒温化(サーモスタットにより)された気泡計数器(バブルカウンタ)内を案内される。

これと同じような要領により、p-型のドーピング材料も配量することができる。特性曲線Bの質量流のための $AsH_3/H_2$ -混合気体としては、例えば $H_2$ 中に10容量%の $AsH_3$ を含む市販の混合気体を用いることが可能である。この混合気体は、常時、それも第3過程の $AsH_3$ -反応時には最大の質量流量で、またその他の場合には、最大質量流量の例えば3%の値に絞った状態で供給される。

各サイクルの第2過程および第4過程中のパージ用ヘリウムは、例えば適宜なガスボンベから供給される。

本発明においては、原子層エピタキシー成長中の反応室内圧力が、パージガスを用いる場合に、すべての過程で、好ましくは10~10000Pa(0.1~100ミリバール)とされる。

パージガスを供給する代わりに、各元素の化合

物を交互に供給する間に室の掃気を行う場合には、その掃気過程に際して、圧力が、ファクター100~10000だけ低下される。つまり、各化合物を交互に供給している際の室内圧が、例えば100Paである場合、その間の掃気過程における圧力は、例えば0.1Paに低減される。

本発明によれば、原子層エピタキシー成長により、半導体の薄層を製造するための装置もしくは反応器も提供される。この装置または反応器を用いることにより、高い均等性の半導体薄層を得ることができる。

なお、この本発明による反応器が、前述の本発明の方法を実施するのに特に好適であることは言うまでもない。

次に、第2図示の反応器について説明する。

図から明らかなように、反応室としての円筒ケーシング(1)は、その上端部にホップ状のフード(2)を有しており、フード(2)は、その基底部(3)、つまり円筒ケーシング(1)に結合される下端部から、ガス入口(4)の位置しているその上端

部に向かって先細に収束している。

入口(4)は、室の円筒軸線(5)に対し半径方向にずらされて配置されている。つまり、フード(2)のホップ軸線(6)が、室の円筒軸線(5)と( $\alpha$ )なる0度よりは大きく90度よりは小さい角度、より厳密に言えば、一般に20~70度、好ましくは40~60度の角度で交差している。

円筒ケーシング(1)の上端部、つまり、ホップ状フード(2)の基底部(3)の範囲における円筒軸線(5)に対し半径方向に延びる平面内には、基板(7)が配置されており、半導体薄層は、原子層エピタキシー成長により、この基板(7)上に形成される。

基板(7)は、基板ホルダー(8)によって保持される。この基板ホルダー(8)は、ケーシング(1)の円筒軸線(5)に対して同軸的な円筒形の区分(9)と、丸められた縁部を経て、円筒軸線(5)に向かって内向きに延び、基板(7)を載置させるためのリング状フランジ(10)とから構成されている。

この基板ホルダー(8)は、円筒軸線(5)を中心

にして回転しうるようにベースプレート(11)上に支承されている。その回転運動を保证するため、基板ホルダー(8)における円筒形区分(9)の下端部とベースプレート(11)との間には、転がり軸受または玉軸受(12)が、配設されている。

反応室としての円筒ケーシング(1)の下端部は、図示されてない真空ポンプに接続されたタンク(13)上に当接しており、ベースプレート(11)も、このタンク(13)内に固定されている。

基板ホルダー(8)内におけるリング状フランジ(10)の下方には、給電部材(15)に接続された電気的な加熱素子(14)が配置されている。

この加熱素子(14)と、基板ホルダー(8)の円筒区分(9)並びにベースプレート(11)との間には、熱を遮蔽するシールド(16)が設けられており、この断熱シールド(16)は、同時に、加熱素子(14)をベースプレート(11)に固定する継手としても用いられている。

本発明による装置においては、ガス入口(4)から反応室内に流入したガスが、基板(7)上に斜め

に接触する。そのため、例えば鉛直型の反応器におけるように、基板中央部でか、あるいは水平型の反応器におけるように、基板縁部で、その他の基板範囲より著しい原子層エピタキシー成長が行われるのが回避される。即ち、本発明による装置を用いると、基板の全範囲に亘り、均等な半導体薄層の成長が保証される。

つまり、本発明においては、ホッパ軸線(6)を、円筒軸線(5)に対して斜めに配置し、ひいてはガスの主流動方向を傾斜させることによって、基板(7)は、ガスの主流動方向に対して傾斜した位置を占めるので、基板(7)上におけるガス入口(4)の反対側に位置するフード範囲(17)でガスの圧縮が行われ、これによって、ガスの均等な空乏化(depletion)が達成される。

それと同時に、フード(2)を斜めに構成したことによって、フード容積が、ひいては反応器内のガス容量が低く抑えられ、その結果、フード(2)と円筒ケーシング(1)とからなる反応室に交互に供給される各半導体元素中の極めて有毒な化合物

の量が、かなり僅かなものになり、ガスの交換、つまり基板ホルダー(8)の円筒区分(9)と、反応室における円筒ケーシング(1)の内壁との間に形成されるリング状ギャップ(18)を介して、フード(2)からガスを吸い出す作業を迅速に実施することが可能になる。

このリング状ギャップ(18)は、比較的狭いものに構成することも可能である。そのため、基板ホルダー(8)をタービン羽根車として構成することが可能になる。その場合、タービン羽根車としての基板ホルダー(8)の図示されていない羽根、またはその他のガス案内要素は、リング状ギャップ(18)内に配置されることになる。

基板ホルダ(8)を、ひいては基板(7)を回転させることによって、加熱素子(14)から基板(7)に与えられる熱を均等に配分することができる。

基板ホルダー(8)をタービン羽根車として構成すると、タンク(13)内の真空状態に不都合な作用を及ぼすシャフト、ケーブル及びそれに類する部材の貫通案内を行う必要がなく、タンク(13)内で

基板ホルダー(8)を駆動させるため、必然的に相当の摩耗粒子を生じさせるモータを設ける必要もない。

更に、本発明による装置が、空気動力学的に見て適正に、つまりガスの乱流を生じさせないように構成されていることは、第1図から明らかである。

フード(2)の内面と、場合によっては反応室の円筒ケーシング(1)の内面とには、窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )のコーティングが施される。

更に、基板ホルダー(8)を、また場合によっては軸受(12)及びベースプレート(11)をも、窒化珪素から構成するか、窒化珪素でコーティングしておくことが有利である。

周知のように、窒化珪素は、アルシン、ホスフィン、及び有機金属ガリウム化合物、特に $\text{DEGaCl}$ に対する付着係数が極めて小さいので、アルシン、ホスフィンまたは有機金属ガリウム化合物の残留分、つまりパージサイクル後にも、基板ホルダー(8)に付着して、次の有機金属ガリウム化合物、



またはアルシンもしくはホスフィンの供給時に、基板ホルダー(8)上にこれらの物質を析出させるか、気相反応を生じさせるような残留分が付着する危険性は、この窒化珪素により、充分に排除される。

これと同じ理由から、反応室内壁、つまりフード(2)及び円筒ケーシング(1)の内面と反応室に通じるガス導管の内壁にも、窒化珪素コーティングを施し、反応室内壁と、反応室に通じるガス導管とを図示されてない装置によって加熱するようにしておくのがよい。

加熱素子(14)も、窒化珪素コーティングされたグラファイト抵抗として構成するのが有利である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、セレンをドーピングした砒化ガリウムを成長させるための質量流量変化を示すダイアグラムである。

第2図は、本発明による方法を実施するための反応器を概略的に示す縦断面図である。

(1)円筒ケーシング(反応室) (2)ホップ状のフード

- (3)フードの基底部
- (4)ガス入口
- (5)円筒ケーシング軸線
- (6)ホップ軸線
- (7)基板
- (8)基板ホルダー
- (9)基板ホルダーの円筒形区分
- (10)リング状フランジ
- (11)ベースプレート
- (12)転がり軸受または玉軸受
- (13)タンク
- (14)加熱素子
- (15)給電部材
- (16)シールド
- (17)フードにおけるガスが圧縮される範囲
- (18)リング状ギャップ

特許出願人代理人 弁理士 竹 沢 荘 一



Fig. 1

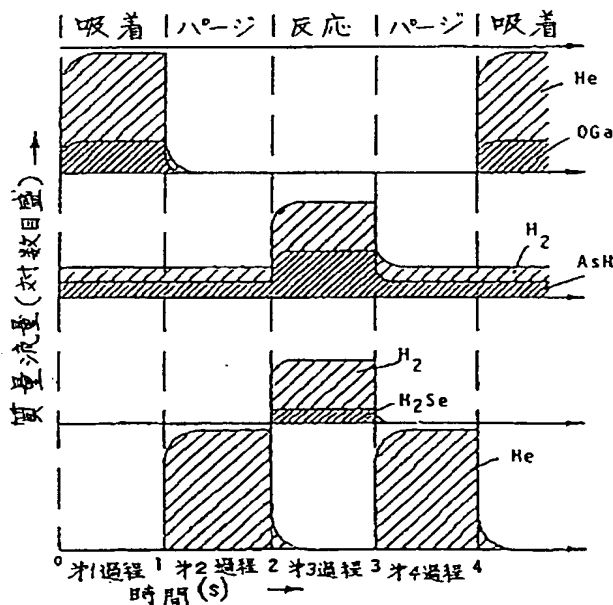


Fig. 2

